

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-81782

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 G 15/00  
B 41 M 5/38  
G 03 G 15/16  
15/22

識別記号

1 1 6

庁内整理番号

6715-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)4月8日

7428-2H

6830-2H

6715-2H

B 41 M 5/26

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 記録方法

⑯ 特 願 平1-217486

⑰ 出 願 平1(1989)8月25日

⑱ 発 明 者 山 内 啓 滋 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内

⑲ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

記録方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 耐熱性支持体の少なくとも片面に導電層、染料バリアー層、耐熱性導電層を順次設けた静電記録体上に形成された静電潜像を昇準性トナーで現像した後、他の基材と接触させ、加熱することを特徴とする基材に記録する方法。

2. 請求項1記載の記録方法において、画像を記録される基材が布地、不織布、合成樹脂フィルムまたは合成樹脂塗工紙であることを特徴とする記録方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、静電記録体上に形成されたトナー像を利用して他の基材に記録を行う方法に関するものである。特にCAD (Computer Aided Design) 技術、およびCG (Computer Graph-

ics) 技術を利用して作成したグラフィック画像を、静電記録体上に記録した後、布地、不織布、または合成樹脂フィルム等からなる基材に記録する方法に関するものである。

(従来の技術)

布地に所望する模様、デザイン、画像情報等を記録する場合、織布時に糸の色や織布方法を変化させるとか、着色剤、防染剤などの溶液に糊料を加えた粘稠な捺染糊をロータリー捺染機やスクリーン捺染機で布地に選択的に付着させ、着色または脱色させる方法があった。しかし、この方法では同一のものを多量に製造する場合は好都合であるが、少量だけ製造する場合とか、試験的に製造する場合には、コストが高く、時間がかかる等の問題があった。

一方、コンピューターやスキャナーを利用して衣類、洋傘、バック、ポスター、カタログ、ちらし、包装紙等のデザインを行うCAD技術およびCG技術が発達してきており、CRT上でデザインされた結果をカラー静電プロッター

で出力すると、迅速、簡単に大型の鮮明な記録を安価に入手できる利点がある。

布地を支持体として静電記録体を作成し、カラー静電プロッターで記録することが検討されたが(特願昭63-327694)、布地の柔軟性、風合いが損なわれるとか、耐水性がない等の問題があった。

また、熱転写記録方式を利用してカラー画像を記録する場合、等寸大の4色のインキドナーフィルム(ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー)が必要であるため、コスト高となる欠点があった。また、記録サイズもA-3サイズ以下しか記録できないという問題があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、CADおよびCG技術を利用して作成したデザインを織機や捺染機を使用して布地に織込みまたは染色する場合、特に小部数の布地を染色する場合に、時間がかかり、コスト高となる問題を解決しようとするものである。

また、熱転写記録において、インキドナ

フィルムによるコスト高の問題を解決し、A-3サイズを超える大型サイズの記録を可能にしようとするものである。

また、前記問題点を解決する方法として、CADおよびCG技術を利用して作成したデザインの鏡像をカラー静電プロッターを使用し、昇華性染料を含有するカラートナーで記録した後、布地、不織物、合成樹脂または合成樹脂塗工紙等からなる基材を接触させ、加熱することにより基材に昇華性染料を染着させる方法が考案されているが、昇華性染料が静電記録体を染着し、基材の染着効率を低下させ、染着濃度が低下するという問題を解決しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、CADおよびCG技術を利用して作成したデザインを布地、不織布、合成樹脂または合成樹脂塗工紙等からなる基材に転移させる方法について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、耐熱性支持体の少なく

とも片面に導電層、染料バリアー層、耐熱性誘電層を順次設けた静電記録体上に、CADおよびCG技術等を利用して作成したデザインの鏡像をカラー静電プロッターを使用して記録し昇華性染料を含有するトナーを用いて現像した後、布地、不織布、合成樹脂フィルムまたは合成樹脂塗工紙からなる基材を接触させて、静電記録体の裏側または基材側から染料の昇華温度(150~200℃)以上に加熱することにより昇華性染料を基材に染着させる方法である。

加熱により、静電記録体が軟化、変形したり加熱機に付着するのを防止するため、支持体としては耐熱性のものを用いる必要がある。

耐熱性支持体としては、例えば、上質紙や中質紙等の紙類やポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム等の耐熱性フィルムを使用できる。

また加熱により誘電層樹脂が軟化して転写すべき基材に付着するのを防止するため耐熱性の誘電層樹脂を使用するとか、誘電層中の顔料比

率を高める必要がある。誘電層の膜厚は1~10μmと薄く、かつ顔料比率が高いと透気性が高いため、加熱により昇華された染料分子が誘電層を通過して導電性支持体側へ散逸してしまい、基材の染着効率を低下させる欠点がある。本発明は導電層と耐熱性誘電層の間に染料バリアー層を設け、誘電層を通過してきた染料分子がさらに散逸するのを防止することにより基材の染着効率を高めるものである。

導電層は耐熱性支持体の少なくとも片面にイオン伝導タイプの導電剤、例えばポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド、スチレン-アクリル酸トリメチルアミノエチルアンモニウムクロライド共重合体等のカチオン系導電剤、またはポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリビニル磷酸塩等のアニオン性導電剤と必要に応じて、顔料、接着剤を含有する導電性塗料、または、150kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成型して測定した体積電気抵抗

値が $10^{-3} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性粉末、例えばアルミニウムをドーピングした酸化亜鉛、アンチモンをドーピングした酸化第二錫等の金属酸化物粉末、または雲母、二酸化チタンおよび炭酸カルシウム等の無機顔料の表面上に前記酸化第二錫を沈着させた粉末、または銀粉等の金属粉末、沃化第一銅粉末等の電子伝導タイプの導電性粉末と耐熱性の接着剤、例えば、澱粉、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性接着剤や熱硬化型耐熱性樹脂を含有する導電性塗料を乾燥後の塗工量が $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ となるように塗工して得ることができる。

塗工は通常の塗工方式、例えばエアナイフ塗工方式、メイヤーバー塗工方式、ブレード塗工方式、リバースロール塗工方式、スリットダイ塗工方式、コンマロール塗工方式、サイズプレス塗工方式により行うことができる。

塗工量は導電層の表面電気抵抗値が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega$ となるように調節することが必

リエステル樹脂、ナイロン66樹脂等は昇華性染料により染着されるため基材の染着効率を低下させるので好ましくない。

耐熱性の樹脂と炭酸カルシウム、クレー、水酸化アルミニウム、二酸化チタン等の無機顔料または澱粉粒子、尿素樹脂ビーズ、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ等の耐熱性を有する有機顔料とを $100/25 \sim 100/150$ の比率で混合した塗料を導電性支持体上に乾燥後の塗工量が $2.0 \sim 7.0 \text{ g/m}^2$ となるように塗工し、耐熱性導電層を形成することができる。

塗工方式はメイヤーバー塗工方式、グラビアロール塗工方式、リバースロール方式、ブレード方式、スリットダイ塗工方式、コンマロール塗工方式等の通常の塗工方式を利用することができる。

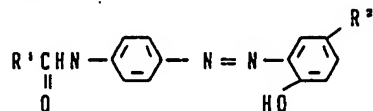
本発明に使用する昇華性トナーは、分散染料または基性染料からなる着色剤、被覆剤、添加剤をキャリア液に分散した液体トナーを使用することができる。

要である。染料バリエーションは、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ゼラチン、メタクリル酸ブチルグラフトゼラチン、アクリル酸エチルグラフトゼラチン、メタクリル酸エチルグラフトゼラチン、モノ酢酸セルロース、ポリアクリルアミド、ポリイソプロピルアクリルアミド等の水溶性樹脂を単独または2種類以上混合し、乾燥後の塗工量が $0.1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ となるように塗工することによって得られる。塗工方式は導電層の塗工に使用されたものと同じ方式を利用することができる。

導電層樹脂と体積電気抵抗値が $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、望ましくは $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、融点が高く、昇華性染料で染着されない樹脂、例えばフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂に必要に応じてシアン酸エステル、ジアミン類、酸無水物等の硬化剤を添加して熱硬化性とした樹脂を使用することができる。

ポリエチレンテレフタレート等の線状飽和ポ

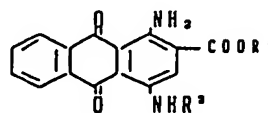
着色剤として使用する昇華性染料は、一般式



で表わされるモノアゾ系染料

式中 $R^1$ はメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、直鎖状もしくは分岐鎖状のプロピル基またはブチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基を表わし、 $R^2$ はメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基を表わす。

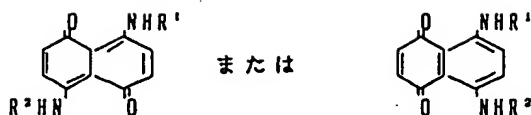
一般式



で表わされるアントラキノン系染料

式中、 $R^1, R^2$ はメチル基、エチル基、直鎖状もしくは分岐鎖状のプロピル基又はブチル基を表わす。

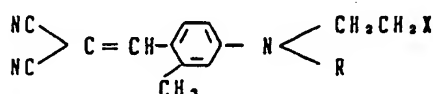
## 一般式



で表わされるナフトキノン系染料

式中R¹, R² はメチル基、エチル基、直鎖状もしくは分岐鎖状のプロピル基又はブチル基を表わす。

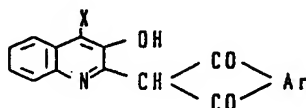
## 一般式



で表わされるスチリル系染料

式中Rはアリル基、メチル基、エチル基、直鎖状もしくは分岐鎖状のプロピル基、ブチル基を表わし、Xはヒドロキシ基、シアノ基又は塩素原子を表わす。

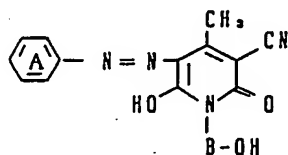
## 一般式



で表わされるキノフタロン系染料

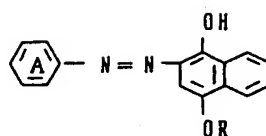
式中Arはフェニレン基、ナフチレン基を表わし、Xは水素原子、塩素原子、臭素原子を表わす。

## 一般式



で表されるピリドン系染料

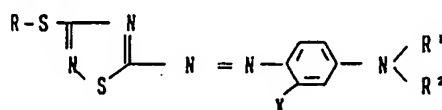
式中 A はアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、ハロゲン原子で置換されたフェニル基を表わし、Bはアルコキシアルキル基もしくはアリルオキシアルキル基で置換されていても良いアルキレン基を表わす。



で表わされるナフトール系染料

式中 A は低級アルキル基、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基もしくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基を表わし、Rは低級アルキル基、低級アルコキシアルキル基、又はアリル基を表わす。

## 一般式



で表わされるチアジアゾール系染料

式中 R, R¹, R²はアリル基、低級アルキル基、又は低級アルコキシアルキル基を表わし、Xはメチル基、アセチルアミノ基、又はホルミルアミノ基を表わす。

## 一般式

等が使用できる。

液体トナーは着色剤と被覆剤を適当な溶剤で混合し、乾燥後粉碎して添加剤と共にキャリア液中に分散させることにより製造することができる。

被覆剤は、着色剤に電荷を付与する有極性のアクリル酸系の樹脂、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、グリシジルアクリレート、α-エチルグリシジルアクリレート、ヒドロオキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ヒドロオキシプロピルメタクリレート、ヒドロオキシブチルメタクリレートの単独重合体または共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体と、トナーの定着性、現像速度を調整する無極性アクリル酸エステル系樹脂、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、イソブチル-α-エチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2

ーエチルヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルーαーエチルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ステアリルアクリレートの単独重合体または共重合体を混合して使用することができる。

添加剤はトナーの抵抗調節、分散性向上を図るものであり、ナフテン酸、オクテン酸あるいはステアリン酸とカルシウム、バリウム、マンガ、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、鉛、ジルコン等の多価金属石鹸が使用できる。

キャリア液は、引火点が高く、毒性が低く、乾燥性が速く、かつ上記被覆剤に対し、膨潤又は溶解作用をもつものが望ましく、例えばエッソ社製のアイソパーG、アイソパーH等のイソパラフィン系炭化水素が使用できる。

キャリア液に分散している液体トナーは正電荷を有しているため、誘電層上の負電荷に付着し、キャリア液を除去乾燥させることにより誘

状に成形し、接着剤等で強度を付与したものを使用することができる。また、紡糸ノズルからでてくる極細のフィラメントを直ちに分散、集積したものを接着剤又は熱で接着させるスパンボンド法による不織布を使用することができる。昇華性染料による染着性を良好とするため、ポリエステル、アセテート、ナイロン等の繊維の配合量を高くし、厚さを30～400μmとしたものが望ましい。

合成樹脂フィルムまたは合成樹脂塗工紙用の合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エステル等のビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート等のセルロース系樹脂が使用できるが、特に、ポリエステル

電層に接着する。

トナー像を受容する基材は、分散染料、塩基性染料で染色できるものであれば、どんなものでも良く、布地、不織布や合成樹脂フィルムおよび合成樹脂塗工紙等を使用することができる。

布地は分散染料、塩基性染料で染色されやすいポリエステル、アセテート、ナイロン等の繊維で編まれたものが望ましく、これらの繊維とアクリル、レーヨン、ビニロン等の合成繊維、綿、麻等の植物性繊維、絹、羊毛等の動物性繊維とを混紡した布地も使用することができる。

加熱され、昇華した染料が布地に良好に定着するためには、表面の平滑なものが望ましい。厚さは50μm程度の薄いものから、400μm程度の厚いものまで使用できる。

不織布は、上記ポリエステル、アセテート、ナイロン、アクリル、レーヨン、ビニロン等の繊維のほかポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系繊維を数mm～数十mmの長さに切断したものを混合し、乾式法又は湿式法でシート

樹脂からなるフィルムまたは該フィルムを紙、不織布、布等にラミネートしたもの、ポリエステル樹脂塗料を紙、不織布、布地等に塗工したものを使用するのが望ましい。

以下、実施例によってさらに本発明を詳細に説明する。例中の部は重量部を示す。

#### 実施例1

坪量45g/m<sup>2</sup>の上質紙の片面に、カチオン系導電性樹脂(ケミスタット6300H、固形分34%、三洋化成工業(株)製)147部、炭酸カルシウム(ソフトン2200 平均粒径1.00μm、備北粉化工業(株)製)40部、酢酸ビニル樹脂(モビニール50M 固形分50% ヘキスト合成(株)製)20部、水78部からなる塗料を乾燥後の塗工量が8.0g/m<sup>2</sup>となるように塗工し、導電層とした。反対面にも同じ塗料を乾燥後の塗工量が3.5g/m<sup>2</sup>となるように塗工した。

導電層上にメチルセルロース(メドロースSM-25 信越化学工業(株)製)の2%水溶

液を乾燥後の塗工量が $0.3 \text{ g/m}^2$ となるように塗工し、染料バリアー層とした。

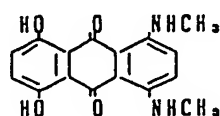
スーパーカレンダーで平滑化処理を行い、塗料バリアー層のベック平滑度を500秒とした。

アクリル樹脂(ダイナールLR-338 固形分36% 三菱レーヨン(株)製)140部、炭酸カルシウム(NS-400 平均粒子径 $1.71 \mu\text{m}$ 、日東粉化工業(株)製)50部にイソシアネート硬化剤(コロネートL 日本ポリウレタン工業(株)製)2部を添加し、均一に混合した誘電層塗料を乾燥後の塗工量が $4.0 \text{ g/m}^2$ となるように染料バリアー層上に塗工し、静電記録体を得た。

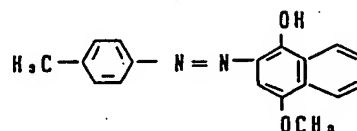
イソプロピルアルコール(IPA)200部にスチレン-マレイン酸共重合体(モノマー重量比スチレン/マレイン酸=40/60)10部を加え、70℃に加温、攪拌して完全に溶解させる。この中に次の(1)式で表される染料の2%IPA溶液を25部加え、超音波分散機を使用して、均一に混合溶解させた。IPAを

蒸発させ、100℃で乾燥固化させた後、粉碎して顔料とした。顔料5部、2エチルヘキシルメタクリレート20部、アイソパーG(エッソ社製)80部からなる混合物をボールミルで72時間混練し、濃縮トナーとした。濃縮トナー2部をアイソパーG100部に希釈してシアンの溶液トナー(1C)を得た。

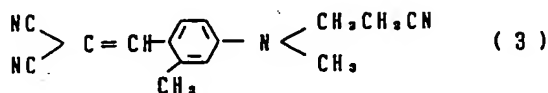
(1)式の染料の代わりに(2)式、(3)式、(4)式で表される染料を使用する以外は同様にしてマゼンダトナー(1M)、イエロートナー(1Y)、ブラックトナー(1B)を作成した。



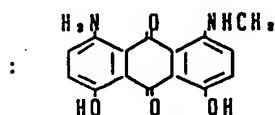
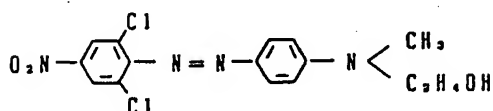
(1)



(2)



(3)



= 3 : 1 (4)

バーサテック静電プロッターに(1C)、(1M)、(1Y)、(1B)トナーを装填し、上記静電記録体にミラーイメージのカラー記録を行った。厚さ120 $\mu\text{m}$ のポリエステル布地を、記録後の誘電層上に重ね、静電記録体の裏側から230℃の熱板で30秒間加圧した。

布地上に鮮明な記録が転移され、柔軟性、耐水性も良好であった。

#### 実施例2、3

実施例1の染料バリアー層をゼラチン(関東

化学(株)製)を用い塗工量 $0.3 \text{ g/m}^2$ とするか(実施例2)、またはポリアクリル酸塩(アクリロンK-162 荒川化学工業(株)製)を用い塗工層を $0.3 \text{ g/m}^2$ とした(実施例3)以外は実施例1と同様にして静電記録体を作成し、カラー静電プロッターで記録後、昇華製トナーをポリエステル布地に加熱転移させた。

いずれも布地上に鮮明な記録が転移され、柔軟性、耐水性も良好であった。

#### 実施例4

厚さ75 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム片面に、電子伝導性の導電剤(エルコムP-2320 固形分30% 触媒化成(株)製)を乾燥後の塗工量が $1.0 \text{ g/m}^2$ となるように塗工し、導電層とした。

導電層上に塗料バリアー層として、ポリビニルアルコール(PVA117 ケン化度98% クラレ(株)製)の2%水溶液を乾燥後の塗工量が $0.2 \text{ g/m}^2$ となるように塗工した。

実施例1の誘電層塗料を乾燥後の塗工量が  $3.0 \text{ g/m}^2$  となるように塗工し、静電記録体を得た。静電記録体の左右両端部に3mm幅でカーボンブラックを含む導電性塗料を塗工し、乾燥後の電気抵抗値を  $5.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  とした。

実施例1と同様にして、カラー静電プロッターで記録後、昇華製トナーをポリエステル布地に加熱転移させた。布地上に鮮明な記録が得られ柔軟性、耐水性とも良好であった。

#### 比較例1～4

実施例1～4において染料バリアー層を設けない以外は実施例1～4と同様にして、静電記録体を作成し、カラー静電プロッターで記録後、昇華性トナーをポリエステル布地に加熱転移させた。

いずれも布地上の濃度が低下し、実施例1～4に比べ見劣りがした。柔軟性、耐水性は良好であった。

#### (発明の効果)

本発明により、耐熱性支持体の少なくとも片

面に導電層、染料バリアー層、耐熱性誘電層を順次設けた静電記録体に形成された静電潜像を昇華性トナーで現像した後、他の基材と接触させ加熱することにより耐水性のあるカラー画像を効率的に基材に転移させることができる。

特許出願人	王子製紙株式会社
代理人	中 本 宏
同	井 上 昭
同	吉 嶺 桂

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**